(19) 日本国特許庁 (JP)

①特許出願公開

⑩公開特許公報(A)

昭55—90466

C 04 B 35/00 C 09 K 11/10

識別記号

庁内整理番号 7417-4G 7003-4H

昭和55年(1980)7月9日 43公開

発明の数 2 審查請求 未請求

(全 4 頁)

の硫化亜鉛系磁器およびその製造方法

@特 顧 昭53—165776

昭53(1978)12月27日 ②出 顋

福島二三夫 の発 明 者

門真市大字門真1006番地松下電

器産業株式会社内

明 藤田洋介

門真市大字門真1006番地松下電

器産業株式会社内

の発明 者 新田恒治

門真市大字門真1006番地松下電

器産業株式会社内

福田洋二 明 @発

門真市大字門真1006番地松下電

器産業株式会社内

人 松下電器産業株式会社 の出

門真市大字門真1006番地

人 弁理士 中尾敏男 79代 理

外1名

1 、発明の名称

硫化亜鉛系磁器およびその製造方法

2、特許請求の範囲

- (1) 硫化亜鉛を主成分とし、アルカリ土類金属を 含むことを特徴とする硫化亜鉛系磁器。
- (2) アルカリ土無金属がCa,Mg,Sr,Baの中 の少くとも一種以上であることを特徴とする特許 請求の範囲第1項に記載の硫化亜鉛系磁器。
- (3) アルカリ土類金属の亜鉛に対する濃度が 0.02 原子多~3.0原子多の範囲内にあることを 特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の硫化亜 鉛系磁器。
- (4) 硫化亜鉛粉末とアルカリ土類金属化合物の混 合粉末を圧力を加え成形体とし、不活性雰囲気あ るいは硫化性雰囲気中で熱処理することを特徴と する硫化亜鉛系磁器の製造方法。
- アルカリ土類金属化合物の亜鉛に対する濃度 が 0.02 原子ま~3.0原子まの範囲内にあること を特徴とする特許請求の範囲第4項に記載の硫化

亜鉛磁器の製造方法。

熱処理温度が950°C~1200°C の範囲内にあ ることを特徴とする特許請求の範囲第4項に記載 の硫化亜鉛磁器の製造方法。

3、発明の詳細な説明

本発明は、電場発光体,光起電力素子等に応用 される硫化亜鉛磁器およびその製造方法に関する ものであり、量産性の高い、硫化亜鉛磁器を提供 しょうとするものである。

一般に、硫化亜鉛は焼結しにくいと言われてお り、後で述べるような方法によらなければ硫化亜 鉛磁器を得ることが出来ない。これらの硫化亜鉛 磁器は製造上の困難さのため、あるいはコスト的 に高くなるため、電子材料として利用されたとい 5 報告はほとんどなされていない。

しかし、量産性の高い硫化亜鉛磁器を作ること により、次のような応用が考えられる。

例えば、EL素子に応用する場合、添加成分の 制御により、EL素子の基板あるいは発光体とす るととができ、また陰極線管用盤光体磁器として



特開昭55-90466 (2)

応用する場合、粉末硫化亜鉛系盤光体を用いた盤 光面よりも数密な登光面を作ることができ、この ような登光面は放熱効果が高いことから、陰極線 照射による温度上昇を低波することができる。こ れは登光面の温度上昇による発光効率の低下を抑 割するのに有用である。

 \Box

[-]

次に一般に知られている。 硫化亜鉛磁器の製造 方法について説明する。

硫化亜鉛磁器(焼結体)を作るには、硫化亜鉛 粉末をプレス等により、加圧し成形体とするか, あるいはパインダーを加えシート状の成形体とす る。これを不活性雰囲気あるいは硫化性雰囲気中 で焼成する。

以上のようにして得られる硫化亜鉛の磁器は、 理論密度の60~75%程度(焼成温度が1000 で~1200での場合)である。

このように密度の低い磁器は機械的な強度が低く 壊われやすいことから素子材料等に使用できる ものではない。 さらに高密度の磁器とする必要が ある。 しかし、硫化亜鉛には高温において昇華しやすく、また分解しやすいという性質を持つことから 不活性雰囲気あるいは硫化性雰囲気中で圧力を高 めた状態で高温の熱処理を行なわなければならず、 これは困難なことであり、量産性性を高めること ができない。

他の方法としては、ホットプレスによる加圧焼結注がある。この方法では密度の高い焼結体が得られる、しかしこの方法では、シート状の大きな面積を持つ焼結体を作る場合、それに使用する設備は、高い圧力を必要とすることから大型化し、高価なものとなり、製造コストも高く、量産を行なり際に問題となってくる。

また、出版人の見い出した他の方法としては、 硫化亜鉛を加圧成形し、加熱により酸化亜鉛磁器 を作り、これを二硫化炭素を含む硫化性雰囲気中 で熱処理することにより、酸化亜鉛の表面層を硫 化することにより、硫化亜鉛焼結体が得られる(特顕昭48-66244)。この方法によっても 全体を硫化亜鉛にするととが出来る。しかし、こ

5,

3 /

の方法では2つの熱処理工程(酸化亜鉛を焼結させるための熱処理工程とそれを硫化亜鉛とするための熱処理工程)が必要であり、さらに酸化亜鉛は高密度の焼結体(理論密度の95岁以上)であるため、その表面積も小さく、硫化処理工程は高。温で長時間の焼成となってしまり。

本発明は従来の問題点を解決するものであり、 黄意性が高く、かつ安価な硫化亜鉛磁器を提供す るものである。

以下本発明について説明する。

硫化亜鉛粉末を主原料とし、これにアルカリ土 如金属化合物を加えた混合粉末に5~10 wt 4の 水を加え造粒する。この粉末をプレス等によって 加圧成形した後、不活性雰囲気あるいは硫化性雰 朗気中、常圧のもとで熱処理することによって硫 化亜鉛磁器を得ることができる。

前述の各種条件について説明する。

アルカリ土類金属化合物のアルカリ土類金属機 度は2mに対して 0.01 原子多以上で硫化亜鉛磁器 の密度を高める効果が認められるようになり、ア ルカリ金属の濃度の増加とともに、硫化亜鉛磁器の密度は上がる。またアルカリ土類金属の上限としては3.0原子をである。これ以上の濃度においては、硫化亜鉛磁器が熱処理中にボート等と反応するようになり不適当である。

第1図にアルカリ土類金属濃度を変えた場合の 密度の変化を示す。

尚、密度については、理論密度に対する百分率で表わした。

第1図における各種条件について次にのべる。 アルカリ土類金属化合物として塩化バリウムを 使用し、不活性あるいは硫化性雰囲気として硫化 水素を用い、熱処理条件は1100°Cで1.0 br 焼 成した。

熱処理条件については熱処理温度が9〇℃以上で硫化亜鉛磁器の密度を高める効果が認められるようになり、温度の上昇とともに、密度は高まり1100℃以上でほぼ一定となる。上限については1200℃である。とれ以上の温度では硫化亜鉛の昇華がはげしくなるため不適当である。尚、他の

特開昭55-90466 (3)

アルカリ土類金属についても同様の結果が得られた。

第2図に熱処理温度を変えた場合の密度の変化を示す。なお、ことでは理論密度で表わしてない理由は ZnS には 1000℃ 付近に転移点があり低温側では立方晶系、高温側では六方晶系となり、理論密度が変化するためである。第2図における各種条件について次に述べる。

アルカリ土類金属化合物として塩化パリウムを用い、そのアルカリ金属土類金銭濃度は 0.3原子 まである。また熱処理時間については 1.0 hr である。なお、他のアルカリ土類金属についても同様の結果が得られた。

以下、実施例を用いて説明する。

く実施例1>

33%

 Ξ

[-]

1 5 ¢ で 厚 み が 1.5 mm の 成 形 体 と し、 こ れ を 硫 化 水 条 雰 囲 気 中 に お い て 1100 °C で 1.0 hr の 熱 処 理 を 行 な っ た 。

以上のようにして得られた硫化亜鉛磁器の密度は4.0g/ccであり、理論密度の98%である。
<実施例2>

実施例と同様にし、アルカリ土類金属化合物の 種類およびその濃度,熱処理の条件を変えて硫化 亜鉛磁器を作り、その密度を測定した。

その結果を次表に示す。

なお密度については、理論密度に対する百分率 で表わした。

(以下余白)

. 91

	_	表			· .	
爽施例	アルカリ金属化合	土類 物	熱処理条件			密度
	種類	漫 度 〔原子 5〕	雰囲気	温度	時間 [Hr]	(#)
2	BaCl ₂	0.03	н28	1100	1.0	9 2
3	Back ₂	0. 3	H ₂ S	1 1 0 0	1. 0	9 8
4	BaCl ₂	0. 1	CS ₂	1100	2.0	9 7
5	BaCL ₂	0.1	N ₂	1 1 0 0	2. 0	9 7
6	BaCl ₂	0.1	Ar	1100	2.0	97
7	BaCO ₃	0.1	H ₂ S	1100	1. 0	9 4
8	Ba(OH)2	0.1	н ₂ s	1100	1.0	9 5
9	Ba(NO ₃) ₂	0.1	H ₂ S	1 1 0 0	1.0	9 5
1 0	BaCl ₂	0.1	H.2 S	1100	0. 2	9 4
11	BaCl ₂	0.1	H ₂ S	1 1 0 0	10.0	9 7
1 2	Bacl ₂ SrCl ₂	0. 1 0. 1	H ₂ S	1 2 0 0	1, 0	98
1 3	BaCl ₂ CaCl ₂	0. 1 0. 1	н2 в	1 2 0 0	1. 0	98
1 4	Back ₂ MgCl ₂	0. 1 0. 1	H ₂ S	1 2 0 0	1. 0	9 8

以上のように本発明の硫化亜鉛磁器は、 高密度 (理論密度の85~98岁)のものであり、常田 (一気圧程度)の不活性雰囲気中あるいは硫化性 雰囲気中で一度の熱処理工程で得ることができ、 従来のもののように高価な設備,あるいは複雑な 工程を必要としない。

10 .

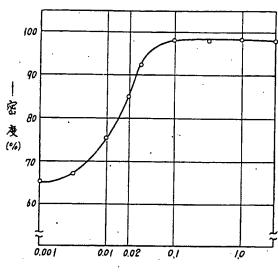
本発明は硫化亜鉛磁器を応用した製品を量差する上で有用なものである。

4、図面の簡単な説明

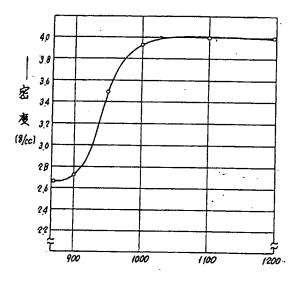
第1図はBa濃度の変化に対する硫化亜鉛磁器の 密度の変化を示す図、第2図は熱処理風度の変化 に対する硫化亜鉛磁器の密度の変化を示す図であ

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

رون پ



Ba 灌養 [原子%] —— (対数日盛)



然处理温度 (°C) —